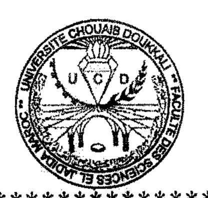
Université Chouaïb Doukkali
Faculté des Sciences d'El Jadida
Département de Chimie



Année universitaire : 2013/2014
Filière SMPC

****

Travaux dirigés de Chimie des Solutions
Série N°1

****

Exercice I : *Préparation d'une solution, Molarité, Normalité, Concentration massique*

(1) Déterminer la masse d'hydroxyde de potassium solide qu'il faut peser pour préparer un litre de solution aqueuse de concentration 10^{-2} mol/L. Quel volume de la solution ainsi préparée faut-il verser dans une fiole jaugé de 500 cm^3 pour obtenir une solution de pH = 9.

(2) L'acide phosphorique commercial est une solution contenant 85% en masse de H_3PO_4. Sa densité à 20°C est égale à 1,7. Donner la molarité, la normalité et la concentration massique de cette solution.

Données : M(K) = 39 g/mol, M(O) = 16 g/mol, M(H) = 1 g/mol, M(P) = 31 g/mol.

Exercice II : *Quantité de matière et électroneutralité*

On peut lire sur l'étiquette d'une eau minérale la composition suivante en g/L :

Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}
$4{,}86.10^{-2}$	0,158	$3{,}45.10^{-3}$	0,305	0,288

(1) Exprimer, en mol/L, les concentrations des ions et les quantités de charges apportées par ces divers ions.

(2) La relation d'électroneutralité étant vérifiée ? Préciser s'il manque des cations ou des anions. En supposant qu'on ait oublié d'indiquer la teneur en ions chlorure Cl^-, pouvez-vous calculer leur concentration en mol/L, puis en g/L. On négligera les concentrations des ions OH^- et H_3O^+ présents devant celles des autres ions.



(3) On ajoute à 1 litre d'eau minérale 0,5 litre de solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl à 0,15 mol/L. Donner la composition du système en mol/L.

Données en g/mol: M(H) = 1 ; M(O) = 16 ; M(S) = 32 ; M(Na) = 23 ; M(Mg) = 24,3 ; M(Ca) = 40 ; M(Cl) = 35,5 ; M(C) = 12.

Exercice III: *Loi de dilution d'Ostwald*

La constante d'acidité de l'acide monochloroacétique $ClCH_2COOH$ dans l'eau à 25°C est Ka= $1{,}4.10^{-3}$.

(1) Calculer le coefficient de dissociation α et le pH des solutions aqueuses de cet acide pour les concentrations suivantes : 10^{-4} M, 10^{-2} M et 1 M.

(2) Comparer les valeurs du pH trouvées, à celles des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique de mêmes concentrations.

Exercice IV: *Force des acides et des bases*

(1) Le pH d'une solution aqueuse d'un acide HA de concentration analytique $C_a = 2.\ 10^{-1}$ mol/L vaut 1,8. L'acide HA est-il un acide fort ou faible ? Justifier votre réponse.
pH

(2) Une solution aqueuse d'éthylamine de concentration analytique $C_b = 5.\ 10^{-2}$ mol/L a un pH de 11,7. L'éthylamine est une base forte ou faible ? Justifier votre réponse.

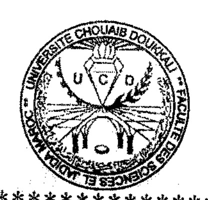
(3) Soient deux solutions aqueuses de bases de mêmes concentrations analytiques, l'une d'ammoniac et l'autre d'hydroxyde de sodium. Les valeurs de pH mesurées expérimentalement sont 12,0 et 10,6. Attribuer à chaque solution son pH et justifier.

(4) Soient deux acides faibles HA_1 et HA_2, de concentrations analytiques identiques. Si $pK_{a1}>pK_{a2}$, le pH de la solution d'acide HA_1 sera-t-il égal, supérieur ou inférieur au pH de la solution de l'acide HA_2 ? Justifier votre réponse.

$pKa_1 > pKa_2$ $Ka_1 < Ka_2$

$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[n}$

Université Chouaïb Doukkali
Faculté des Sciences d'El Jadida
Département de Chimie



Année universitaire : 2013/2014
Filière SMPC

****

Travaux dirigés de Chimie des Solutions
Série N°2

****



Exercice I: pH et équilibres acido-basiques

(1) Calculer le pH des solutions suivantes :

(a) HCl : 0,01 M ; 10^{-7} M ; (pK_a= -3,7)

(b) HCOONa : 0,1 M ; (pK_a= 3,8)

(c) NH_4Cl : 0,2 M ; (pK_a NH_4^+/NH_3= 9,25)

(d) $NaHCO_3$: 0,2 M ; (H_2CO_3: pK_{a2}= 6,4, pK_{a1}= 10,3)

(2) Soit un vinaigre du commerce contenant 30 g d'acide acétique CH_3COOH par litre de solution.

(a) Calculer le pH de ce vinaigre sachant que le pKa de l'acide acétique est 4,8.

(b) Quel est le volume d'une solution 1,8 M d'acide sulfurique faudrait-il employer pour préparer 1 litre d'une solution aqueuse de cet acide ayant le même pH que le vinaigre ?

(3) On considère le mélange d'un acide faible HA de concentration C_1 (pKa) et d'un acide fort de concentration C_2. En tenant compte des deux acidités et en considérant que l'acide HA est faiblement dissocié, établir la relation donnant H_3O^+ en fonction des concentrations (C_1 et C_2) et de la constante Ka. Appliquer cette relation, pour déterminer le pH d'une solution d'acide acétique (10^{-2}M, pKa = 4,8) en présence d'acide chlorhydrique 10^{-4} M. Montrer que l'acide fort n'impose pas le pH dans ces conditions.

(4) On se propose d'étudier le mélange d'acide formique HCOOH ($C_1 = 10^{-1}$ M et pKa_1 = 3,8) et d'acide acétique CH_3COOH (C_2 = 1 M et pKa_2 = 4,8). Etablir la concentration des ions H_3O^+ en fonction des concentrations (C_1 et C_2) et de la constante Ka de chacun des acides et calculer le pH correspondant à ce mélange.

Exercice II: Solution tampon

On prépare une solution tampon de pH=4,5 à partir d'acide acétique CH_3COOH (pKa=4,8) et d'acétate de potassium CH_3COOK.

(1) Calculer le rapport $[CH_3COOH]/[CH_3COO^-]$.

(2) Indiquer comment préparer 5 litres de cette solution tampon ayant une concentration totale de 0,3 M ($[CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$= 0,3M) à partir d'acide acétique 2M, d'une solution de potasse KOH à 2,5 M et d'eau.

Exercice III: Dosage acido-basique

0,1 mol/l

Dans un volume V_0 = 50 mL de solution d'acide formique HCOOH de concentration C_0, on ajoute progressivement un volume V ml d'une solution de soude NaOH de concentration C_b = 0,5 mol/L. On mesure le pH en fonction du volume V.

(1) Calculer le volume équivalent Ve.
(2) On pose x = V/Ve, établir l'expression pH = f(x) pour x < 1.
(3) Que représente le pH pour x = 0,5 ?
(4) Calculer le pH à l'équivalence.
(5) Calculer le pH pour x = 1,5.

On donne : pKa ($HCOOH/HCOO^-$) = 3,8

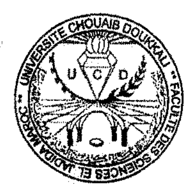
<u>Exercice IV:</u> *Contrôle de la pureté d'un produit*

(1) On dissout un comprimé de 630 mg d'aspirine ($C_9H_8O_4$) dans 10 mL d'alcool. On titre la solution par 28,0 mL de NaOH 0,1 mol/L. Calculer le nombre de mole et la masse d'acide acétylsalicylique contenu dans le comprimé.

(2) Pour neutraliser 1,12 g d'oxyde de calcium impur, on a utilisé 21 mL de HCl 0,80 mol/L. Quelle est la pureté de cet oxyde ?



Université Chouaïb Doukkali
Faculté des Sciences d'El Jadida
Département de Chimie



Année universitaire : 2013/2014
Filière SMPC

****

Travaux dirigés de Chimie des Solutions
Série N°3

****

Exercice I : Equilibre de complexation

(1) Nommer les complexes suivants :
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$; $[SiF_6]^{2-}$; $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$; $Fe(CO)_5$

(2) A une solution de $FeCl_3$ 10^{-3} M, on ajoute 1 M de sulfocyanure d'ammonium NH_4SCN. Il se forme le complexe $Fe(SCN)^{2+}$, de couleur rouge vif.

(a) Calculer la concentration de ce complexe en solution (K_s du complexe : 10^2).

(b) On ajoute ensuite du NaF. Il se forme un autre complexe incolore FeF^{2+} ($K_d = 3,2.10^{-6}$). On admet que la coloration rouge disparaît lorsqu'il ne reste dans la solution que 10^{-6} M de $Fe(SCN)^{2+}$. Calculer la masse minimale de NaF qu'il faut ajouter pour faire disparaître cette coloration.

(On néglige la variation du volume de la solution pendant les différentes additions)

Donnée : M(NaF) = 42 g/mol

Exercice II : Equilibre de précipitation - dissolution

(1) On mélange 0,1 mol de KI (s) et 0,08 mol de $Pb(NO_3)_2$ (s) dans 1 litre d'eau. Peut-il y avoir précipitation d'un nouveau produit ? Justifier votre réponse.

(2) Ecrire l'équation de la réaction traduisant la mise en solution de PbI_2. Donner l'expression littérale du produit de solubilité K_s et calculer la solubilité « s » de PbI_2 en mol/L.
Données : pKs (PbI_2) = 9.

(3) Montrer qualitativement comment doit évoluer la solubilité « s' » de PbI_2 dans une solution de sulfate de plomb $PbSO_4$ par rapport à la solubilité « s » dans l'eau pure. Calculer la nouvelle solubilité « s' » en mol/L de PbI_2 dans une solution de $PbSO_4$ de concentration 0,1 mol/L.

(4) On dispose d'une solution saturée en hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ de $pK_s = 39$.

(a) Ecrire la réaction d'équilibre de précipitation.

(b) Quel est le pFe^{3+} de cette solution ?

(c) Quel est le pH de cette solution ?

(5) Un malade souffre d'un calcul rénal dont la masse est 0,768 g. Ce calcul est composé uniquement d'oxalate de calcium CaC_2O_4. Le produit de solubilité de l'oxalate de calcium à la température considérée est $3,6.\ 10^{-9}$.

(a) Quel serait le volume minimal d'eau pure nécessaire pour dissoudre ce calcul ?

(b) Si l'eau de dissolution contenait initialement du chlorure de calcium $CaCl_2$, dans quel sens varierait la valeur trouvée précédemment ? Justifier votre réponse.

Exercice III : Réactions d'oxydo-réduction

(1) Déterminer le nombre d'oxydation du chrome dans $Cr_2O_7^{2-}$ et dans Cr^{3+}. Parmi ces deux espèces quel est l'oxydant et quel est le réducteur ? Justifier votre réponse.

(2) Equilibrer les réactions d'oxydoréduction des systèmes suivants :

(a) $MnO_4^- + Fe^{2+} \leftrightarrows MnO_2 + Fe^{3+}$ en milieu basique

(b) $S_2O_8^{2-} + Sn^{2+} \leftrightarrows SO_4^{2-} + Sn^{4+}$ en milieu neutre

(c) $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} \leftrightarrows Cr^{3+} + Fe^{3+}$ en milieu acide

(3) On considère la pile schématisée par la chaîne électrochimique suivante : $Ag/Ag^+//Zn^{2+}/Zn$
Les concentrations initiales sont : $[Ag^+] = 0,1$ mol/L et $[Zn^{2+}] = 0,3$ mol/L

(a) Donner les demi-équations redox associées aux demi-piles.

(b) Donner l'expression de la relation de Nerst pour ces couples.

(c) Calculer le potentiel de chaque électrode.

(d) Représenter le schéma de cette pile en précisant la polarité des électrodes et le sens de déplacement des électrons et du courant dans ce circuit.

(e) Quelle est la réaction qui a lieu dans chaque demi-pile ? En déduire l'équation bilan de la pile.

(f) Calculer la différence de potentiel initiale ΔE. Comment évolue ΔE avec le temps ?

(g) Calculer l'enthalpie libre de la réaction de fonctionnement de la pile.

(h) Calculer la constante d'équilibre de la réaction globale.

Données à 25°C : $E°(Ag^+/Ag) = 0,80$ V ; $E°(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ V ; F = 96500 C/mol

On prendra : $(RT/F) \ln X = 0,06 \log X$



Série I

- Molarité : mol/l (M)
- Normalité : moleq/l (N)
- Concentration massique : g/l (C)
- titre pondent un % g %

Exercice I

1) - La masse :

$$M = \frac{n}{V} = \frac{m}{\mathcal{M} V_{=1}} = 10^{-2}\ mol/l$$

$$m = \mathcal{M}\, 10^{-2} = 56 \cdot 10^{-2} = 0{,}56\ g.$$

- Volume

$$pH = -\log[H_3O^+] = 9$$

$$[H_3O^+] = 10^{-9}$$

$$[OH^-] \cdot [H_3O^+] = Ke$$

$$[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5}\ mol/l$$

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$10^{-2} \cdot V_1 = 10^{-5} \cdot 500$$

$$V_1 = \frac{10^{-5} \cdot 500}{10^{-2}} = 0{,}5\ ml.$$

2) -

- Molarité $= \frac{n}{V}$
- Normalité $= P\,M$
- $Cm = \mathcal{M} \cdot N$.

$$d = \frac{\rho_{H_3PO_4}}{\rho_{eau}} = \frac{m(solution)}{V(solution)} = 1{,}7.$$

$$m = 1{,}7\ V(solution)$$

$$V_{\substack{solution \\ (H_3PO_4)}} \neq V_{H_3PO_4}$$

$$- M = \frac{n(H_3PO_4)}{V_{solution}}$$

$$M = \frac{m(H_3PO_4)}{\mathcal{M} \cdot \frac{m(sol)}{d}} = \frac{m(H_3PO_4) \cdot d}{\mathcal{M} \cdot m(sol)}$$

Chimie des solutions

$$* n = (H_3PO_4) = \frac{m(H_3PO_4)}{V}$$

$$* V(solution) = \frac{m(sol)}{d}$$

$m_{sol} \longrightarrow 100\ \%$

$m_{H_3PO_4} \longrightarrow 85$

$$m_{H_3PO_4} = m_{sol} \cdot 0{,}85$$

$$M = \frac{m_{sol} \cdot 0{,}85 \cdot d}{\mathcal{M} \cdot m(sol)} = 0{,}87 \cdot \frac{1{,}7}{98 \cdot 10^{-3}}$$

$$= 14{,}78\ mol/l.$$

g/cm^3 ; Kg/l, (SI)

$$*N = 3M$$

$$*\ C_m = 98M.$$



Ex 2

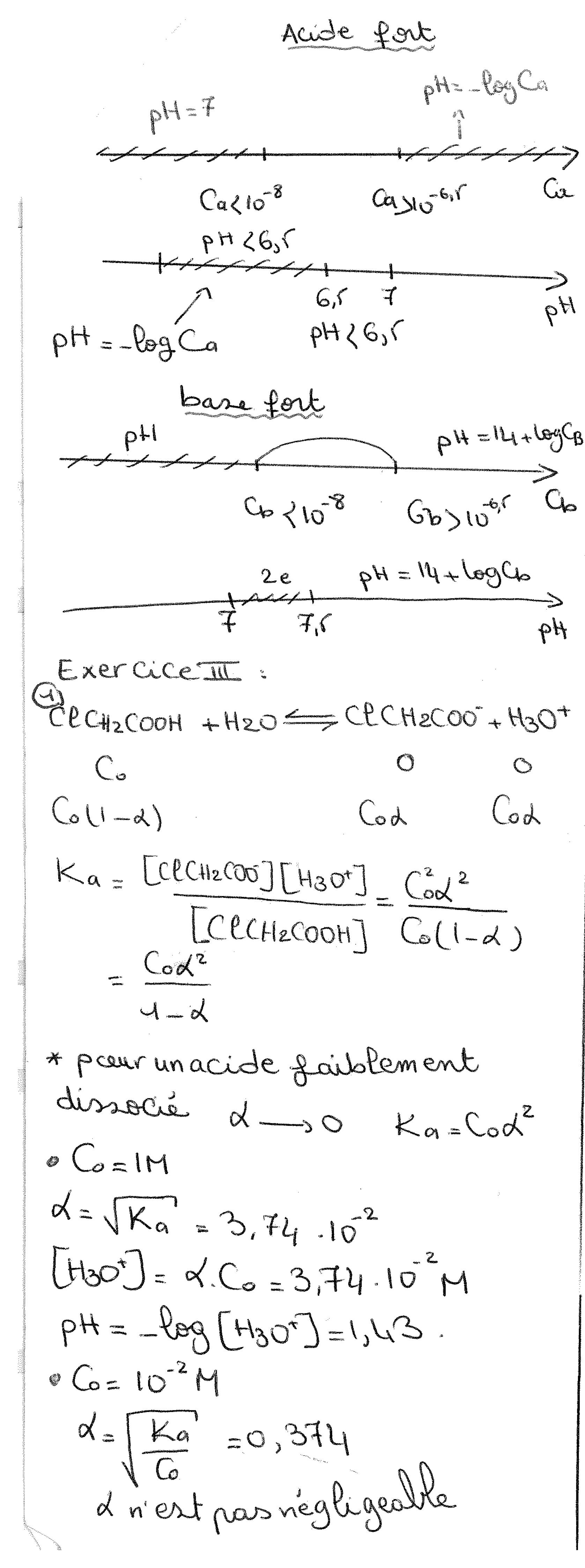
$$C_m = \frac{C\mathcal{M}}{\mathcal{M}}$$

Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}
$4{,}86 \cdot 10^{-2}$	0,158	$3{,}45 \cdot 10^{-3}$	0,305	0,288
0,002	0,00395	0,00015	0,005	0,003

électroneutralité :

$$\sum Charge \oplus = \sum Charge \ominus$$

$$2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] + [Na^+] = [HCO_3^-] + 2[SO_4^{2-}]$$



Acide fort

base fort

Exercice III :

(1) $ClCH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons ClCH_2COO^- + H_3O^+$

$C_0 \qquad 0 \qquad 0$

$C_0(1-\alpha) \qquad C_0\alpha \qquad C_0\alpha$

$$K_a = \frac{[ClCH_2COO^-][H_3O^+]}{[ClCH_2COOH]} = \frac{C_0^2\alpha^2}{C_0(1-\alpha)} = \frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha}$$

* pour un acide faiblement dissocié $\alpha \to 0$ $\quad K_a = C_0\alpha^2$

• $C_0 = 1M$

$\alpha = \sqrt{K_a} = 3,74 \cdot 10^{-2}$

$[H_3O^+] = \alpha . C_0 = 3,74 \cdot 10^{-2} M$

$pH = -\log[H_3O^+] = 1,43$.

• $C_0 = 10^{-2} M$

$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}} = 0,374$

α n'est pas négligeable

on résoudre l'équation du 2ème degré. $K_a = \frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha}$

$\alpha^2 + 0,14\alpha - 0,14 = 0 \rightarrow \alpha = 0,31$

$[H_3O^+] = C_0\alpha = 0,31 \cdot 10^{-2}$

$pH = ~~2,2~~ \; 2,51$

• $C_0 = 10^{-4} M$

$\alpha^2 + 14\alpha - 14 = 0 \rightarrow \alpha = 0,94$

$[H_3O^+] = 9,4 \cdot 10^{-5} \rightarrow pH = 4,03$

(2)

Concentration	α	pH	pH (HCl)
1	0,037	1,43	0
10^{-2}	0,31	2,51	2
10^{-4}	0,94	4,03	4

$C_0 \downarrow$ acide fort

lorsque la concentration de l'acide faible diminue. Sa dissociation augmente et son comportement (pH) se rapproche de celui d'un acide fort de même concentration.

Exercice IV :

• Si HA est un acide fort

$pH = -\log Ca = -\log 2 \cdot 10^{-1} = 0,7$

pH proposé $= 1,8 \rightarrow [H_3O^+] < 2 \cdot 10^{-1}$

$pH = -\log[H_3O^+]$

→ Acide est faiblement dissocié.

→ Acide faible

② - $C_b = 5.10^{-2} M$

Si la base forte

$pH = 14 + \log C_B = 12,7$

Valeur proposé $pH = 11,7$.

Cette Valeur ne Correspont pas à la valeur proposé. celle ci est inférieure, on peut dire que la Concentration des ions OH^- est inférieure à 5.10^{-2} mol/l donc la base est une base faible.

③ - NaOH : base forte.

$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$

$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$

à la même Concentrations analytique de base, C des ions OH^- dans la solution NaOH est sup à Celle de la solution de NH_3. le pH de la solution de NaOH est sup à Celui de la solution de NH_3.

④ $pKa = -\log Ka$

plus un acide est fort plus Ka est grande plus pKa est faible.

$pKa_1 > pKa_2$. HA_1 est plus faible que HA_2

la Concentration en H_3O^+ dans la solution HA_1 est inférieur à la Concentration en H_3O^+ dans la solution HA_2 donc le pH de de la solution HA_1 est supérieur au pH de la solution ...

Ex 1

① - $Cm = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{V}$

$\frac{m}{M} = CmV$

$m = Cm.V.M = 10^{-2} \times 1 \times 56$
$= 0,56g$.

② -

$pH = 9 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-9}$ mol/l

$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$

$pH = 14 + \log C_b$.

$V_f = 500 cm^3 \longrightarrow C_b = 10^{-5}$

* $pH = 9 > 7 \Rightarrow$ la dissociation de l'eau est négligeable.
* La réaction prédondérant est :

$KOH \longrightarrow K^+ + OH^-$

$[KOH] = C_f = C_b \quad [OH] = 10^{...}$

* Concervation de la matière :

$C_i \times V_i = C_f \times V_f$

$V_i = \frac{C_f \times V_f}{C_i} = \frac{10^{-5} \times 500}{10^{-2}} = 0,5 cm^3$

- Acide phosphorique de commerce :

$\text{solution} = \underset{H_2O}{\text{solvant}} + \underset{H_3PO_4}{\text{Soluté}}$

$m_{H_3PO_4} \longrightarrow 85\%$

$m_{H_2O} \longrightarrow 25\%$

$m_{solution} \longrightarrow 100\%$

$Ca = [H_3PO_4] = \frac{m_{H_3PO_4}}{V_s(cm^3) \times 10^{-3}}$

$C_o = \frac{m_{H_3PO_4} \times 10^3}{M_{H_3PO_4} \times V_s}$ ①

$d = \frac{\rho}{\rho_e} = \frac{m_s}{V_s}$

$V_s = \frac{m_s}{d}$ ②



$$\frac{m_{H_3PO_4}}{m_s} = \frac{85}{100} = 0,85$$

$m_{H_3PO_4} = 0,85\ m_s$. (3)

(Eq 2) et (Eq 3) dans (Eq 1) :

$$C_0 = \frac{0,85 \times m_s \times 10^3}{M_{H_3PO_4} \times \frac{m_s}{d}}$$

$\Rightarrow$ Molarité : $C_0 = \frac{0,85 \times d \times 10^3}{M_{H_3PO_4}}$

$$C_0 = \frac{0,85 \times 1,7 \cdot 10^3}{98} = 14,74 \text{ mol/l}$$

$\Rightarrow$ Normalité :

molrité $M = \frac{N}{P}$

$C_0 = \frac{N}{P}$ avec P nombre d'équivalent mise en jeu.

$H_3PO_4 \longrightarrow 3H^+ + PO_4^{3-}$

P = 3.

$C_0 = \frac{N}{3} \Rightarrow N = 3C_0 = 44,23$ moleq/l

$\Rightarrow$ Concentraction massique (Cm) :

$$C_0 = \frac{n}{V} = \frac{m}{V.M} = \frac{Cm}{M}$$

$Cm = C_0 M = 98 \times 14,74$
$= 1445$ g/l.



Exercice 2

	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}
g/l	$4,86 \cdot 10^{-2}$	0,158	$3,45 \cdot 10^{-3}$	0,305	0,288
mol/l	$2 \cdot 10^{-3}$	$3,95 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-4}$	5×10^{-5}	$3 \cdot 10^{-3}$

quantité de Charge apporté par les ions :

$\sum$ Charge ⊕ $= \sum$ Charge ⊖

* $\sum$ Charge ⊕ $= 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] + [Na^+]$.
$= (1,5 \cdot 10^{-4}) + (2 \times 3,95 \cdot 10^{-3}) + (2 \times 2 \cdot 10^{-3})$
$= 1,205 \cdot 10^{-2}$ mol/l

$\sum$ Charge ⊖ $= [HCO_3^-] + 2[SO_4^{2-}]$
$= (5 \cdot 10^{-3}) + (2 \times 3 \times 10^{-3})$
$= 1,1 \cdot 10^{-2}$ mol/l

(2) Toute solution est électriquement neutre

$\sum$ Charge ⊕ $= \sum$ Charge ⊖

dans notre exercice

$\sum$ Charge ⊕ $>$ $\sum$ Charge ⊖

→ Il y a manque des ions

• Si ces ions sont des ions Cl^-

→ $[Cl^-]_{nucléaire} = 1,205 \cdot 10^{-2} - 1,1 \cdot 10^{-2}$

→ $[Cl^-]_{molaire} = 1,05 \times 10^{-3}$ mol/l

→ $[Cl^-]_{massique} = 1,05 \cdot 10^{3} \cdot 35,5$
$= 3,73 \times 10^{-2}$ g/l.

Série 2

Exercice I

(1) (*) HCl est un acide fort (pKa<0)

• $C_A = 10^{-2}$ M

$pH = -\log C_A = -\log[H_3O^+]$
$= -\log(10^{-2}) = 2$

La relation est valable $pH = -\log C_A$

le pH trouvé est inférieur (ou égal) à 6,5

• $C_A = 10^{-7}$ M.

La solution est étant trés diluée, il faut tenir compte des protons apportés par l'eau.

HCl = Acide fort ⇒ dissociation totale.

$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$

$2H_2O \rightleftharpoons HO^- + H_3O^+$

$[H_3O^+]_{sol} = [H_3O^+]_{HCl} + [H_3O^+]_{eau}$

$[H_3O^+]_{HCl} = C_A = [Cl^-]$

- produit de l'eau :

$Ke = [OH^-][H_3O^+] = 10^{-14}$

- Eléctroneutralité :

$[Cl^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$

$= [OH^-] + C_A$

$[H_3O^+] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} + C_A$

$[H_3O^+]^2 = Ke + C_A[H_3O^+]$

$[H_3O^+]^2 - C_A[H_3O^+] - Ke = 0$

$[H_3O^+] = \frac{C_A + \sqrt{C_A^2 + 4Ke}}{2}$

$\Rightarrow [H_3O^+] = 1,6 \cdot 10^{-7} mol.l^{-1}$

$pH = -\log(1,6 \cdot 10^{-7}) = 6,8$

(*) HCOONa : formiate de sodium

$HCOONa \longrightarrow HCOO^- + Na^+$

HCOONa se dissocie totalement en Na^+ et $HCOO^-$

$\Rightarrow$ Seul $HCOO^-$ (base faible d'acide HCOOH) fixe le pH.

- La formule qui s'applique aux ~~fa~~ bases faibles est :

$pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa + \log C_b)$

$pH = 8,4$

(*) $NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$

- Seul NH_4^+ fixe le pH (NH_4^+ acide faible)

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

La formule qui s'applique :

$pH = \frac{1}{2}pKa - \frac{1}{2}\log C$

$pH = 4,27$

(*) $NaHCO_3$: Hydrogénocarbonate de Sodium.

$NaHCO_3 \longrightarrow Na^+ + HCO_3^-$

L'échelle de prédominance des espéce

H_2CO_3	HCO_3^-	CO_3^{2-}	
0	6,4	10,3	14 pH

HCO_3^- se Comporte à la fois comme Acide ($pKa_1 = 10,3$) et comme une base ($pKa_2 = 6,4$)

$\Rightarrow HCO_3^-$ est Un ampholyte.

$pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2)$

$= 8,4$

(2) - a/

$M(CH_3COOH) = 60\ g/mol$

$C(mol/l) = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{C(g/l)}{M}$

$= \frac{30}{60} = 0,5\ mol/l$

CH_3COOH est un acide faible

$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}pKa - \frac{1}{2}\log C$

$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(4,8 - \log 0,5) = 2,55$

b/

H_2SO_4	~~+2~~ H_2O	$\longrightarrow 2H_3O^+$	$+ SO_4^{2-}$
C	0	0	0
0	0	2C	C

solution initiale H_2SO_4 $\begin{cases} C_i = 1,8M \\ V_i = ? \end{cases}$

$\downarrow$

solution finale H_2SO_4 $\begin{cases} pH = 2,55 \\ V_f = 1l \end{cases}$

$\Rightarrow H_2SO_4$ Acide fort

$\Rightarrow H_2SO_4$ est un diacide

$\Rightarrow pH = -\log 2C$

$pH = -\log 2C = 2,55$

$C_f = 1,41 \cdot 10^{-3} mol/l$

on passe de 1,8M à $1,41.10^{-3}$ M

Tout revient à un problème de dilution, on peut donc écrire :

$$N_i V_i = N_f V_f \quad \text{ou} \quad C_i V_i = C_f V_f$$

$$V_i = \frac{C_f V_f}{C_i} = \frac{1,41.10^{-3} \times 1}{1,8} = 0,78.10^{-3}\ l$$

$V_i = 0,78\ ml$

TP : Il suffit de mettre 0,78 ml de H_2SO_4 1,8M dans une fiole jaugée de 1l et compléter avec l'eau distillé jusqu'au trait de la jauge pour obtenir une solution de même pH (2,55) que celui de la solution de CH_3COOH.

3) - Mélange d'un acide fort et un acide faible :

Aside faible :

$$HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+$$

$$Ka = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

on Considérons que le milieu est acide et que la dissociation de l'acide HA est faible :

$$C_1 \simeq [HA]$$

$$Ka = \frac{[A^-][H_3O^+]}{C_1}$$

Acide fort :

$$HX + H_2O \rightleftarrows X^- + H_3O^+$$

$$C_2 = [X^-] = [HX]$$

on Considérant "Milieu Acide", on néglige la réaction de dissociation ionique de l'eau (on doit avoir un pH ≤ 6,5)

+ Neutralité :

$[H_3O^+] = [A^-] + [X^-] + [OH^-]$ (barré : milieu Acide)

$\Rightarrow [H_3O^+] = [A^-] + [X^-]$

$$[H_3O^+] = \frac{Ka_1 . C_1}{[H_3O^+]} + C_2$$

D'où l'équation de second ordre :

$$[H_3O^+]^2 - Ka_1 C_1 + C_2 [H_3O^+] = 0$$

$C_1 = 10^{-2}$ M ; $C_2 = 10^{-4}$ M

$Ka = 10^{-4,8}$

$$[H_3O^+] = \frac{C_2 + \sqrt{C_2^2 + 4 Ka C_1}}{2}$$

$$= \frac{10^{-4} + \sqrt{10^{-8} + 4.10^{-4,8}.10^{-2}}}{2}$$

$= 4,51 .10^{-4}$ mol/l

pH = 3,34

(*) L'approximation milieu Acide est vérifiée : pH < 6,5

(*) L'approximation Acide faiblement dissocié est vérifiée :

Diagrame de répartition des espéces en fonction du pH :

pH < pKa-1	pKa-1 < pH < pKa	pKa < pH < pKa+1	pH > pKa+1
[HA] ≫ [A⁻]	[HA] > [A⁻]	[A⁻] > [HA]	[A⁻] ≫ [HA]

pH < pKa - 1

(domaine de prédominance de HA)

4) -

$$HCOOH + H_2O \rightleftarrows HCOO^- + H_3O^+$$

$$Ka_1 = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]}$$

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

$$K_{a_2} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

- Les pKa ne sont pas très différent, on ne peut pas négliger un acide par rapport à l'autre. Il faut tenir compte les deux acidités.
- Les deux acides sont très faiblement dissociés, car cette approximation est vérifiée pour chacun des acides

$pKa - pC \geq 2$.

$[HCOOH] + [HCOO^-] = C_1$

$$* K_{a_1} = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{C_1}$$

$$* K_{a_2} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{C_2}$$

. Eléctroneutralité :

$[H_3O^+] = [HCOO^-] + [CH_3COO^-] + \cancel{[OH^-]}$ (milieu acide)

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a_1}C_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a_2}C_2}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 = K_{a_1}C_1 + K_{a_2}C_2$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1}C_1 + K_{a_2}C_2} = 5{,}63.10^{-3}$$

$pH = -\log[H_3O^+] = 2{,}25$.

$\Rightarrow$ Vérification d'approximations :

- $pH = 2{,}25 \Rightarrow$ milieu acide
- $pH < pK_a - 1 \Rightarrow \alpha_1 < 0{,}1$; $\alpha_2 < 0{,}1$

Acides sont faiblement dissociés

(3) - Suite :

$\left(\begin{array}{l} HA \quad \text{Acide faible} \\ + \\ HX \quad \text{Acide fort} \end{array} \right) \Rightarrow pH = 3{,}34$

Si on considère l'acide HX seul

$\Rightarrow pH = -\log 10^{-4} = 4 > 3{,}34$.

on ne peut pas négliger l'acide faible HA dans ces conditions

Exercice II

1/- Le pH d'une solution tampon est défini par :

$$pH = pKa + \log \frac{[\text{base Conjugée}]}{[\text{Acide}]}$$

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

$$\Rightarrow pH = pKa + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$4{,}5 = 4{,}8 + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \simeq 2.$$

2°/ $[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 0{,}3$

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 2.$$

$2[CH_3COO^-] + [CH_3COO^-] = 0{,}3$

$\Rightarrow 3[CH_3COO^-] = 0{,}3$

$\Rightarrow [CH_3COO^-] = 0{,}1 M$

$\Rightarrow [CH_3COOH] = 2[CH_3COO^-]$

$= 0{,}2 M$

dans les 5ℓ de la solution tampon on aura donc :

$5 \times 0{,}1 = 0{,}5$ mol de CH_3COO^-

$5 \times 0{,}2 = 1$ mol de CH_3COOH

Auterement $C = \frac{n}{V} \Rightarrow n = C \times V$

$n_{CH_3COO^-} = 0,1 \times 5 = 0,5$ mol
$n_{CH_3COOH} = 0,2 \times 5 = 1$ mol
} 5l équilibre

$CH_3COOH + KOH \longrightarrow CH_3COO^-, K^+ + H_2O$

$n^0_{CH_3COOH}$ 1,5 mol	n^0 KOH 0,5 mol	0	
$n^0_{CH_3COOH}$ n^0_{KOH} 1 mol	0	0,5 mol	

. On Cherche les volumes à mélange :

$C = \frac{n}{V} \Rightarrow V = \frac{n}{C}$.

$\Rightarrow V_{CH_3COOH} = \frac{n^0_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COOH}} = \frac{1,5}{2}$

$= 0,75$ l.

$\Rightarrow V_{CH_3COOH} = 0,75$ l.

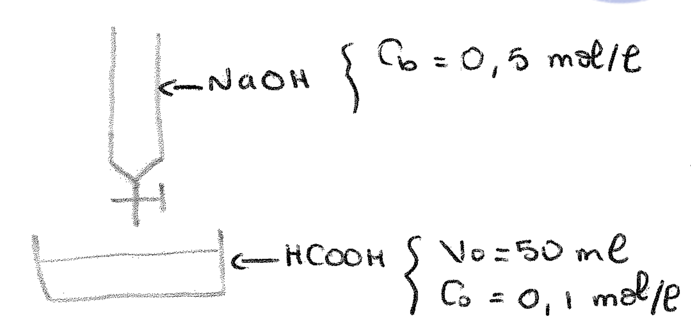
(*) $V_{KOH} = \frac{n^0 KOH}{C_{KOH}} = \frac{0,5}{2,5} = 0,2$ l

$= 200$ ml

$V_{CH_3COOH} + V_{KOH} + V_{H_2O} = 5$l

$\Rightarrow V_{H_2O} = 5000 - 750 - 200$
$= 4050$ ml

Exercice III



(1) -

$HCOOH + NaOH \longrightarrow HCOO^-, Na^+ + H_2O$

A l'équilibre : $n_a = n_b$

n_a : nombre de mole de l'acide
n_b : nombre de mole de la base

$\Rightarrow C_0V_0 = C_bV_e$

$V_e = \frac{C_0V_0}{C_b} = \frac{0,1 \times 50}{0,5}$
$= 10$ ml.

(2) -

$x = \frac{V}{V_e}$; $x < 1$ $\Rightarrow V < V_e$

ce qui Corespond à la zone de Coexistence de l'acide en excés et sa base conjuguée.

$HCOOH + NaOH \longrightarrow HCOO^-, Na^+ + H_2O$

n_a >	n_b	0	
$n_a - n_b$	0	n_b	

on est donc en présence d'une solution tompon :

$pH = pK_a + \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$

$pH = pK_a + \log \frac{(n_b)/V_T}{(n_a - b)/V_T}$

$pH = pK_a + \log \frac{C_bV}{C_0V_0 - C_bV}$

on a : $x = \frac{V}{V_e} \rightarrow V = xV_e$

$pH = pK_a + \log \frac{C_b x V_e}{C_0V_0 - C_b x V_e}$

$C_0V_0 = C_bV_e$

$$pH = pKa + \log \frac{C_b \times V_e}{C_b V_e - C_b X V_e}$$

$$pH = pKa + \log \frac{X}{1 - X}$$

③ - $X = 0,5 < 1$

$\frac{V}{V_e} = 0,5 \longrightarrow V = \frac{1}{2} V_e$

$X = 0,5$ Correspond à la demi équivalence

$\Rightarrow pH = pKa = 3,8$

④ - A l'équivalence : $n_b = n_a$

$HCOOH + NaOH \longrightarrow HCOO^-, Na^+ + H_2O$

n_a	$= n_b$		
$n_a - n_b$ (= 0)	0	n_b	

La solution Contient Alors la base faible $HCOO^-$

~~$pH = 7 + \frac{1}{2} pKa + \frac{1}{2} \log C_b$~~

$$C_b = \frac{n_b}{V_T} = \frac{n_a}{V_T} = \frac{C_0 V_0}{V_T}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(3,8) + \frac{1}{2} \log \frac{0,1 \times 50}{50 + 10}$$

Rq : $V_0 + V_e = V_T = 50 + 10$

$pH = 8,36$

⑤ - $X = 1,5$

$X = \frac{V}{V_e} = 1,5$ $\quad V = 1,5 V_e$

$= 10 \times 1,5$

$= 15$ ml

on est au delà de la zone d'équivalence

$\rightarrow NaOH$ est en excés



$HCOOH + NaOH \longrightarrow HCOO^-, Na^+ + H_2O$

n_a	$< n_b$	0	
0	$n_b - n_a$	n_a	

La solution Contient la base forte NaOH en présence de la base $HCOO^-$

$\Rightarrow$ C'est la base forte qui impose le pH

$\Rightarrow pH = 14 + \log C_b$

$$C_b = \frac{n_b - n_a}{V_T} = \frac{C_b V - C_0 V_0}{V_T}$$

$V_T = V_0 + V = 15 + 50$

$$pH = 14 + \log \frac{0,5 \times 15 - 0,1 \times 50}{50 + 15}$$

$pH = 12,58$

Exercice 4

1°/ $n(NaOH)$ dans 28 ml de la solution de NaOH (0,1 mol/l)

$C = \frac{n}{V} \longrightarrow n_{NaOH} = C_{NaOH} \times V_{NaOH}$

$= 0,1 \times 28 \times 10^{-3}$

$= 0,0028$ mol.

A équivalence :

$n_{HA} = n_{NaOH} = 0,0028$ mol.

(HA : Asprine)

L'acide acétylsalicylique (Asprine) est un monoacide

$C_6H_4(COOH)OCOCH_3$ ou $C_9H_8O_4$

$M_{Asprine} = (9 \times 12) + (8 \times 1) + (4 \times 16)$

$= 180$ g/mol

$n = \frac{m}{M}$ $m_{Asprine} = n_{Asprine} \times M$

$m_{Asprine} = 0,0028 \times 180 = 0,504\,g$
$= 0,504\,g$.

Dans un Comprimé de 630 mg, il y a 504 mg d'Asprine.

2 - n(HCl) Contenue dans 21 ml de la solution de HCl (0,8 mol/l)

$n(HCl) = C_{HCl} \times V_{HCl} = 0,8 \times 21 \times 10^{-3}$
$= 0,0168$ mol.

<u>réaction entre HCl et CaO</u>

$2HCl + CaO \longrightarrow CaCl_2 + H_2O$

$\frac{n(HCl)}{2} = n(CaO) = \frac{0,0168}{2} = 0,0084$ mol

$m(CaO) = n_{CaO} \times M_{CaO}$
$= 0,0084 \times 56$
$= 0,470$ g.

Pureté $= \frac{\text{masse du produit}}{\text{masse totale}} \times 100$ (→ pur ; → impur)

$= \frac{0,4704}{1,12} \times 100 = 42\%$

Dans l'échantillon de 1,12 g, on a que 0,4704 g de CaO.



Série 3

Exercice 1

* le nom du Complexe se termine par celui de l'atome central, Suivi par son degré d'oxydation en Chiffre Romain
  - Sans terminaison, si le Complexe est cationique ou neutre
  - Avec terminaison, si le Complexe est un anion.

* Les cordinants son énoncés en tête, en Commençant par les Cordinants négatifs affectués par la terminaison "O", puis en citant les coordinats neutres et positives sans terminaison

1 mono ; 3 tri
2 di ; 4 tétra
6 hexa ; 5 penta
7 hepta ; 8 octa
9 nona ; 10 déca

1/
* $[Co(NH_3)_6]^{3+}$: ion hexamine Cobalt(III)

$x + 6(0) = 3 \Rightarrow x = III$.

* $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$: ion hydroxo pentaquafer(III)

$X + 5(0) + (-1) = 2 \Rightarrow X = III$.

* $[SiF_6]^{2-}$: Ion hexafluoro Silicate (IV)

$X + 6(-1) = -2 \Rightarrow X = IV$

* $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ Ion hydroxo diaqua Aluminate(III)

$X + 4(-1) + 2(0) = -1 \Rightarrow X = III$

* $[Fe(CN)_6]^{4-}$: Ion hexacyano ferate (II)

$X + 6(-1) = -4 \Rightarrow X = II$

* $[Fe(CO)_5]$: Pentacarbonyl fer (0)

$X + 5(0) = 0 \Rightarrow X = 0$

2°/- ⓐ

$FeCl_3 + NH_4SCN \Rightarrow Fe(SCN)^{2+}$ Rouge vif

$NH_4SCN \longrightarrow NH_4^+ + SCN^-$

$FeCl_3 \longrightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$

- $Fe^{3+} + SCN^- \longrightarrow Fe(SCN)^{2+}$

$$K_s = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = 100$$

on pose : $Fe(SCN)^{2+} = X$

- Conservation de la matière pour Fer :

$[Fe^{3+}] + [Fe(SCN)^{2+}] = 10^{-3}$

$[Fe^{3+}] + X = 10^{-3}$

$[Fe^{3+}] = 10^{-3} - X$

- Conservation de la matière pour Sulfocyanure :

$1 = [SCN^-] + [Fe(SCN)^{2+}]$

$1 = [SCN^-] + X$

$[SCN^-] = 1 - X$

$$\Rightarrow K_s = \frac{X}{(10^{-3} - X)(1 - X)} = 100$$

$\Rightarrow 100X^2 - 101{,}1X + 0{,}1 = 0$

- $X_1 = 1{,}01$ - $X_2 = 0{,}99 \cdot 10^{-3}$

Fe^{3+}	$+ SCN^-$	$\rightleftharpoons$	$Fe(SCN)^{2+}$
10^{-3}	1		0
			X
$10^{-3} - X$	$1 - X$		

Seule la 2ème Valeur est acceptable

$\Rightarrow X = [Fe(SCN)^{2+}] = 0{,}99 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

- Pratiquement, tout le Fe^{3+} en solution est Complexe pour donner $Fe(SCN)^{2+}$.

ⓑ - Lorsque la Couleur rouge vif disparaît de la solution, il reste en solution, d'aprés l'énoncé :

$[Fe(SCN)^{2+}] = 10^{-6}$ mol/l.

Les réactions :

$NaF \longrightarrow Na^+ + F^-$

$Fe^{3+} + F^- \rightleftharpoons FeF^{2+} \Rightarrow$ incolore

Soit : y = la quantité de NaF qu'il faut ajouter pour faire disparait la coloration rouge vif.

+ C.M pour le fluorure :

$Y = [FeF^{2+}] + [F^-]$

$[SCN^-] = 1 - X = 1 - 10^{-6} \simeq 1$

$$K_s = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = 10^2$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{10^2[SCN^-]} = \frac{10^{-6}}{10^2 \times 1}$$

$[Fe^{3+}] = 10^{-8}$ mol/l.

+ C.M pour le fer :

$$[Fe^{3+}] + [Fe(SCN)^{2+}] + [FeF^{2+}] = 10^{-3}$$

($[Fe^{3+}] = 10^{-8}$, $[Fe(SCN)^{2+}] = 10^{-6}$)

$$[FeF^{2+}] = 10^{-3} - 10^{-6} - 10^{-8} \approx 10^{-3}\ mol/l$$

$$K_d = \frac{[Fe^{3+}][F^-]}{[FeF^{2+}]}$$

$$\Rightarrow [F^-] = \frac{K_d \times [FeF^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{3{,}2\times10^{-6}\times10^{-3}}{10^{-8}}$$

$[F^-] = 0{,}32\ mol/l$.

• $Y = [F^-] + [FeF^{3+}]$

$= 0{,}32 + 10^{-3} = 0{,}321\ mol/l$

$$[NaF]_{molaire} = \frac{[NaF]_{mass}}{M_{NaF}}$$

$[NaF]_{mass} = 0{,}321 \times 42$

$= 13{,}48\ g/l$

La masse de NaF à ajouter par litre est de 13,48 g/l.

Exercice 2

(1) -

$KI \rightleftharpoons I^- + K^+$

$Pb(NO_3)_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2NO_3^-$

$2I^- + Pb^{2+} \rightleftharpoons PbI_2$

$K_s = [Pb^{2+}][I^-]^2$

$[Pb^{2+}] = 0{,}08\ mol/l$

$[I^-] = 0{,}1\ mol/l$



$[Pb^{2+}][I^-]^2 = 8.10^{-2} \times (0{,}1)^2$

$= 8.10^{-4} > K_s = 10^{-9}$

donc il peut avoir précipitation de PbI_2

(2) -

$PbI_{2\,(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^-$

$K_s = [Pb^{2+}][I^-]^2$

$= (S)(2S)^2 = 4S^3$

$$\Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-9}}{4}} = 6{,}3.10^{-4}\ mol\,l^{-1}$$

(3) dans l'eau pure.

eau pure	$PbSO_4$ 0,1 M
S	S'
PbI_2	PbI_2

$S > S'$

Soit :

S = Solubilité PbI_2 dans l'eau pure

S' = Solubilité PbI_2 dans la solubilité dans $PbSO_4$.

Puisque la solution de $PbSO_4$ Contient des ions Pb^{2+}, on va dissoudre moins de PbI_2 dans cette solution

$PbI_2 \rightleftharpoons$	Pb^{2+}	$+ 2I^-$
	0,1	0
S'		
0	0,1+S'	2S'

$K_s = [Pb^{2+}][I^-]^2$

$= (0{,}1 + S')(2S')^2$

$S' < S = 6{,}3.10^{-4}\ mol \ll 0{,}1$

En négligeant s' devant 0,1 on aura :

$K_s = 0,1(2s')^2 = 0,4\,s'^2$

$s' = \sqrt{\frac{K_s}{0,4}} \Rightarrow s' = 5.10^{-5}\ mol/l < s$

4°/ ⓐ -

$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$

ⓑ - $K_s = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-39}$

$\frac{n(Fe^{3+})}{1} = \frac{n(OH^-)}{3}$

$[Fe^{3+}] = \frac{1}{3}[OH^-]$

$K_s = [Fe^{3+}]\left(3[Fe^{3+}]\right)^3 = 27[Fe^{3+}]^4$

$[Fe^{3+}] = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \left(\frac{K_s}{27}\right)^{1/4}$

• $pFe^{3+} = -\log[Fe^{3+}] = -\log\left(\frac{K_s}{27}\right)^{1/4}$

$= \frac{1}{4}pK_s + \frac{1}{4}\log 27$.

• $pFe^{3+} = \frac{1}{4}(pK_s + \log 27)$

$= \frac{1}{4}(39 + \log 27) \simeq 10,1$

ⓒ $K_e = [OH^-][H_3O^+]$

$pK_e = pOH + pH$.

$pK_s = pFe^{3+} + 3pOH = 39$.

$pH = pK_e - pOH$

$= pK_e - \frac{1}{3}(pK_s - pFe^{3+})$

$= 14 - \frac{1}{3}(39 - 10,1)$

$pH \simeq 4,4$.



⑤ - ⓐ

$CaC_2O_{4(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$

S	0	0
0	S	S

$K_s = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = S^2$

$\Rightarrow S = \sqrt{K_s} = 6.10^{-5}\ mol/l$

$S_{molaire} = \frac{S_{massique}}{M} = C$

$M(CaC_2O_4) = 128,096\ g/mol$

$S_{mass} = S_{molaire} \cdot M$

$= 128,096 \times 6.10^{-5}$

$= 7,68.10^{-3}\ g/l$.

$7,68.10^{-3} \longrightarrow 1l$

$0,768 \longrightarrow V?$

$V = \frac{0,768}{7,68.10^{-3}} = 100l$.

Il faudrait 100 l d'eau pour dissoudre Totalement ce Calcul.

ⓑ -

$CaCl_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$

(dissociation Totale)

L'addition d'un sel Totalement soluble possédant un ion commun Ca^{2+} avec CaC_2O_4 fera diminuer la solubilité.

Exercice 3

①

Cr^{3+}	$Cr_2O_7^{2-}$
n.O(Cr) = +III	2 n.o(Cr) + 7 n.o(O) = -2 2 n.o(Cr) + 7(-2) = -2 n.O(Cr) = +VI

L'oxydant possède le nombre d'oxydation le plus élevé

Cr^{3+} = Réducteur

$Cr_2O_7^{2-}$ = Oxydant.

② ⓐ - $MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$
(VII) (IV)

$$\begin{cases} a = d \\ 4a + c = 2d + e \\ 2c = e \end{cases}$$

$$\begin{cases} a = d = 1 \\ 4 + c = 2 + e \\ 2c = e \end{cases}$$

$c = 2 \qquad e = 4$

$(Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-) \times 3$
(II) (III)

$MnO_4^- + 3Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 3Fe^{3+} + 4OH^-$

ⓑ - Milieu neutre

$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$
(VII) (VI)

$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$
(II) (IV)

$S_2O_8^{2-} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + Sn^{4+}$

ⓒ - Milieu acide

$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$
(II) (III)

$CrO_7^{2-} + 6e^- + 14H_3O^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 21\ H_2O$
(VI) (III)

$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H_3O^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 21\ H_2O$

③ ⓐ -

Couple Ag^+/Ag :

$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$

Couple Zn^{2+}/Zn

$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$.

b) -

Couple Ag^+/Ag :

$E(Ag^+/Ag) = E° + \frac{RT}{nF} Ln[Ag^+]$

$(Ln x = 2{,}302 Log x)$

$E(Ag^+/Ag) = E° + \frac{0{,}06}{n} Log [Ag^+]$

Couple (Zn^{2+}/Zn)

$E(Zn^{2+}/Zn) = E° + \frac{RT}{nF} Ln[Zn^{2+}]$

$E(Zn^{2+}/Zn) = E° + \frac{0{,}06}{2} Log[Zn^{2+}]$

c) -

Couple Ag^+/Ag :

$E(Ag^+/Ag) = E° + 0{,}06 Log[Ag^+]$

$= 0{,}80 + 0{,}06 Log(0{,}1)$

$= 0{,}74\ V$

Couple Zn^{2+}/Zn :

$E(Zn^{2+}/Zn) = E° + \frac{0{,}06}{2} Log[Zn^{2+}]$

$= -0{,}76 + \frac{0{,}06}{2} Log(0{,}3)$

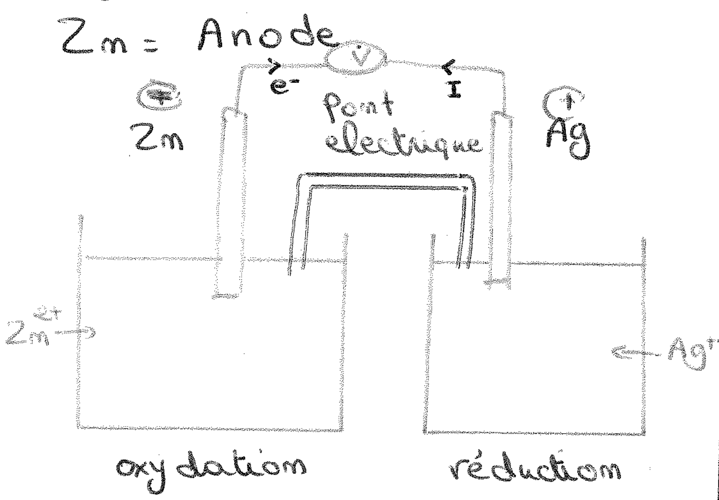
$= -0{,}776\ V$.

d) -

$E_{Ag^+/Ag} > E_{Zn^{2+}/Zn}$

Ag = Cathode

Zn = Anode



e) - Anode = Zn ⇒ oxydation

$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$

- Cathode = Ag ⇒ Réduction

$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$.

- équation bilan :

$Zn + 2Ag^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Ag$.

f) -

$\Delta E = E_c - E_A$

$= E(Ag) - E(Zn)$

$= 0,74 - (-0,776)$

$= 1,516 V$

ΔE diminue avec le temps. Car Ag^+ consommer et Zn^{2+} former.

g) -

$\Delta G = -nF\,\Delta E$

$= -2 \times 96500 \times 1,516$

$= -292,59$ kj/mol

h) - A l'équilibre :

$\Delta G = 0$

$\Delta G = \Delta G° + RT\,Ln K = 0$

$\Delta G° = -RT\,Ln K = -nF\Delta E°$

$\Delta E° = \frac{RT}{nF} Ln K = \frac{0,06}{n} \log K$.

$\log K = \frac{n\Delta E°}{0,06} = \frac{2(E°_c - E°_A)}{0,06}$

$= 52$

$K = 10^{52}$

Remarque

Ion hexacyanoferrate (II)

$[Fe(CN)_6]^{4-}$

* $Fe(CO)_5$

Pent Carbonyl fer (0)



TP

⊛ Titre de schéma :

Dosage de .... par ....

⊛ V_1, V_2, V_3 doit séparer par (0,1 à 0,2)

⊛ N'oublie pas l'unité

⊛ N_A, ΔN_A

par exemple :

$N_A = 0{,}02781 N$

$\Delta N_A = 0{,}00182 N$

$= 0{,}002 N$

$(N_A \mp \Delta N_A) = (0{,}028 \pm 0{,}002) N$

Magnanométrie

⇒ Direct

E_p ⇒ 3 équation

oxy, réd, éq de réaction



⇒ ~~En retour~~ :

$M = \frac{N}{P}$ p(5)

ΔM ?

$\log M = \log N - \log P$ ($\log P \to 0$)

$\frac{dM}{M} = \frac{dN}{N} \Rightarrow \frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta N}{N}$

$\Delta M = \frac{\Delta N}{N} M = \frac{\Delta N}{N} \cdot \frac{N}{P} = \frac{\Delta N}{P}$

⇒ Retour :

$K_2Cr_2O_7 / FeSO_4$

$n_{ox} = n_{red}$

$\frac{N_{ox} V_{ox}}{1000} = \frac{N_{red} V_{red}}{1000}$

$\underset{FeSO_4}{N_1V_1} = \underset{KMnO_4}{N_2V_2} + \underset{K_2Cr_2O_7}{N_3V_3}$

$N_3V_3 = N_1V_1 - N_2V_2$

$N_3 = \frac{N_1V_1 - N_2V_2}{V_3}$

$M_3 = \frac{N_3}{P}$ p(6)

$K_2Cr_2O_7 \Rightarrow 2K^+, Cr_2O_7^{2-}$

$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \xrightarrow{+14H^+} 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$2x + 7(-2) = -2 \rightarrow x = 6$

Conclusion :

mes remarques.

⊛ S. décimolaire :

$M = 0{,}1 M$

⊛ S. Centimolaire

$M = 0{,}01 M$

⊛ S. normale :

$N = 1 N$

⊛ S. décinormale

$N = 0{,}1 N$

⊛ S. Centinormale

$N = 0{,}01 N$

$M = \frac{N}{p} \rightarrow N = M.p$

$M = 0,1 M$

$N = 0,1 \times 5 = 0,5 M$.

$KMnO_4$

$N (K_2Cr_2O_7) = 0,1 \times 6 = 0,6$

Réponces aux questions,

(*) $KMnO_4$:

- $V=0$: Fe^{2+}, SO_4^{2+}, H_3O^+, H_2O
- $0 < V < Ve$: Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, H^+, H_2O, SO_4^{2-}
- $V = Ve$: Fe^{3+}, H^+, SO_4^{2-}, H_2O, Mn^{2+}, MnO_4^-.

HCl : décinormale

Commerce (P%. d)

↓ 2 dilutions

HCl (0,1)

1er dilution : $N > 0,1$

2eme dilution : $N = 0,1$

$N_i V_i = N_f V_f$.

Loi de dilution

$N_f < N_i$ (tJrs)

$$N_c = \frac{P.d.1000}{100\, M_c}$$

- $$M_B = \frac{m \times 1000}{M \times V_f}$$

$$M_B = \frac{n}{V(l)} = \frac{m}{M\, V(l) \cdot 10^{-3}}$$

$$= \frac{m \cdot 1000}{M\, V(l)}$$

- $M_B = N/2$ ($p = 2$; Borox)

$N = 2 M_B$

- ΔM_B ?

$$\text{Log} M_B = \text{Log}(m \cdot 1000) - \text{Log}(M.V)$$

$$= \text{Log}\, m + \log 1000 - \text{Log} M - \text{Log} V$$

$$\frac{dM_B}{M_B} = \frac{dm}{m} - \frac{dV_f}{V_f}$$

Δ



Section normale

Ex 1

(a) $n_{HCl} = C_{HCl} \times V_{HCl} = 10^{-1} . 10 . 10^{-3}$

$= 10.10^{-4}$ mol

$n_{NaOH} = C_{NaOH} . V_{NaOH} = 2,5 \times 10^{-1} \times 20 \times 10^{-3}$

$= 50.10^{-4}$ mol.

$n_{NaOH} > n_{HCl}$

NaOH est en excès.

La solution Contient la base forte NaOH ⇒ $pH = 14 + Log C_b$.

$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$

t_0 10.10^{-4} 50.10^{-4}

t_f 0 40.10^{-4}

$pH = 14 + Log C_b$

$= 14 + Log \frac{n_{NaOH}}{V_T}$

$= 13,12$

b) $C_a = C_f = \frac{C_i V_i}{V_f} = \frac{10^{-5} . 10}{10^3} = 10^{-7} M$.

$\Rightarrow 10^{-8} < C_a < 10^{-6,5}$

Résolution de l'équation du second degré

$[H_3O^+]^2 - C_a[H_3O^+] - K_e = 0$

$[H_3O^+] = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_e}}{2}$

$= 1,618 . 10^{-7} M$

$pH = -Log [H_3O^+] = 6,8$

(3) - a) $M(CH_3COOH) = 60$ g/mol

$C(mol/l) = \frac{C(g/l)}{M(g/mol)} = \frac{30}{60} = 0,5$

CH_3COOH Acide faible

$pH = 1/2 (pKa - Log C)$

$= 1/2 (4,75 - Log(0,5))$

$= 2,52$.

b) H_2SO_4 Acide fort

$pH = -Log C = 2,52$

$C = [H_3O^+] = 3.10^{-3}$ mol/L

Tout revient à faire une dilution ⇒ $C_i V_i = C_f . V_f$

$V_i = \frac{C_f . V_f}{C_i} = \frac{3.10^{-3} . 1}{1,8}$

$= 1,6 . 10^{-3}$ L.

$= 1,6$ mL

Il suffit donc, de mettre 1,6 mL de H_2SO_4 1,8 M dans 1l d'eau pour obtenir une solution de même pH que celui de la solution de CH_3COOH.

(4) $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

EN: ⇒ $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] = [A^-]$

milieu Acide

Acide faible (faiblement dissocié)

$C_a = [HA] + [A^-] \simeq [HA]$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a}$$

$$\Rightarrow \frac{K_a}{C_a} = \left(\frac{[H_3O^+]}{C_a}\right)^2$$

or : $[A^-] = C_a \times \alpha = [H_3O^+]$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_a}$$

$$\Rightarrow \frac{K_a}{C_a} = \alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}}$$

Ex2

1) - $Mn(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2IO_3^-$

$\qquad\qquad\qquad\qquad S_1 \qquad 2S_1$

$$K_{s_1} = [Mn^{2+}][IO_3^-]^2$$
$$= S_1 \cdot (2S_1)^2 = 4S_1^3$$

$$S_1 = \sqrt[3]{\frac{K_{s_1}}{4}} = 5.10^{-3}\ mol/L$$

- $Zn_3(PO_4)_2$; $pK_{s_2} = 32$.

$Zn_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Zn^{2+} + 2PO_4^{3-}$

$\qquad\qquad\qquad\qquad 3S_2 \qquad 2S_2$

$$K_{s_2} = [Zn^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$
$$= (3S_2)^3 \cdot (2S_2)^2$$
$$= 108 \cdot S_2^5$$

$$S_2 = \sqrt[5]{\frac{K_{s_2}}{108}} = 1,6 \cdot 10^{-7}\ mol.L^{-1}$$

- $Cr(OH)_3$: $pK_{s_3} = 31$

$Cr(OH)_3 \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3OH^-$

$\qquad\qquad\qquad S_3 \qquad 3S_3$

$$K_{s_3} = [Cr^{3+}][OH^-]^3 = S_3 \cdot (3S_3)^3$$
$$= 27\ S_3^4.$$

$$\Rightarrow S_3 = \sqrt[4]{\frac{K_{s_3}}{27}} = 7,8 \cdot 10^{-9}\ mol/L$$

(2) - $S_3 < S_2 < S_1$

$Cr(OH)_3 \qquad Zn_3(PO_4)_2 \qquad Mn(IO_3)_2$ →

(S croissante)

(3)

a/ - $AgIO_3(s) \rightleftharpoons Ag^+ + IO_3^-$

$S = [Ag^+] = [IO_3^-]$

$K_s = [Ag^+][IO_3^-] = S^2$

$S = \sqrt{K_s} = 1,8 \cdot 10^{-4}\ mol/L$

b/ $AgIO_3 \rightleftharpoons Ag^+ + IO_3^-$

$\qquad\qquad\qquad S' \qquad S' + 0,35$

La présence initiale de IO_3^- fait diminuer la solubilité, d'autre part, $0,35\ mol/L >> S > S'$

$\Rightarrow S'$ est négligeable devant 0,35

$K_s = [Ag^+][IO_3^-] = 0,35 \cdot S'$

$$S' = \frac{K_s}{0,35} = 9 \cdot 10^{-8}\ mol/L$$

Ex 3

a/ $n.o(Mn^{2+}) = +II$

dans MnO_4^- on a :

$n.o(Mn) + 4\,n.o(O) = -I$.

$n.o(Mn) + 4(-II) = -I$

$n.o(Mn) = +\underline{VII}$.

b/ MnO_4^- oxydant et Mn^{2+} reducteur

2)

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

3)

$$E = E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,06}{5}\log\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$= E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,06}{5}$$

4)

a) - $V_T = 250$ ml

$\Rightarrow [MnO_4^-] = \frac{0,02 \cdot 100}{250}$

$= 8 \cdot 10^{-3}$ M.

$\Rightarrow [Mn^{2+}] = \frac{0,001 \cdot 150}{250} = 6 \cdot 10^{-4}$ M

b) -

$$E = E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,06}{5}\log\frac{[MnO^-]}{[Mn^{2+}]} - 0,096\,pH$$

$$E(pH=3) = 1,51 + \frac{0,06}{5}\log\frac{8}{0,6} - 0,096 \times 3.$$

$E(pH=3) = 1,23$ V.



Session de rattropage

Ex1

3) - $Ca = 0,1$ M

$\Rightarrow$ HCl Acide fort

$\Rightarrow pH = -\log Ca = 1$

$Ca = 10^{-8}$ M $\Rightarrow pH = 8$

$[H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

$= C + [OH^-]$

$= C + \frac{Ke}{[H_3O^+]}$

$[H_3O^+]^2 - Ca[H_3O^+] - Ke = 0$

$$[H_3O^+] = \frac{Ca + \sqrt{Ca^2 + 4Ke}}{2}$$

$Ca = 10^{-8}$ M $\quad Ke = 10^{-14}$

$[H_3O^+] = 1,05 \cdot 10^{-7}$ M

$pH = 6,98$

4) Mélange d'acide fort HCl et d'acide faible HF, avec la même Concentration $Ca = 0,1$ M

$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

$HF + H_2O \leftrightharpoons F^- + H_3O^+$

$2H_2O \leftrightharpoons H_3O^+ + OH^-$

$$Ka = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]}.$$

$CM = [HF] + [F^-] = Ca$

$[Cl^-] = Ca$

E.N : $[H_3O^+] = [F^-] + [Cl^-] + [OH^-]$

P.I : $[H_3O^+][OH^-] = Ke$

milieu Acide

$[H_3O^+] >> [OH^-]$

$\Rightarrow [H_3O^+] = [F^-] + Ca$

$[HF] = 2Ca - [H_3O^+]$

K

Ex2

① a/ - Ag^+/Ag : $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$

Zn^{2+}/Zn : $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$.

b/ - Ag^+/Ag :

$E = E°(Ag^+/Ag) + 0{,}06 \log[Ag^+]$

- Zn^{2+}/Zn :

$E = E°(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0{,}06}{2} \log[Zn^{2+}]$

c/ - $E_{Ag^+/Ag} = 0{,}8 + 0{,}06 \log 0{,}1$
$= 0{,}74\ V$

- $E_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76 + 0{,}03 \log 0{,}3$
$= 0{,}776\ V$

③ a/ - Zn : Anode

oxydation $\Rightarrow Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

- Ag : Cathode

réduction $\Rightarrow Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$

b/ $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

$2(Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag)$

$2Ag^+ + Zn \longrightarrow 2Ag + Zn^{2+}$

④ a/ $\Delta E = E_c - E_a = E_{Ag} - E_{Zn}$
$= 0{,}74 - (-0{,}776)$
$= 1{,}516\ V$

b/ ΔE décroit avec le temps car Ag^+ est consommé et Zn^{2+} est formé

⑤ $\Delta G = -nF\Delta E$
$= -2 \times 96500 \times 1{,}516$
$= -292{,}59\ kJ/mol$

⑥ A l'éq : $\Delta G = 0$

$\Delta G = \Delta G° + RT \ln K = 0$

$\Delta G° = -RT \ln K = -nF\Delta E°$

$\Delta E° = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{0{,}06}{n} \log K$

